

液-液分配に基づくランタノイド(?)とアクチノイド(?)の分離

著者	星 陽崇
号	2443
発行年	1999
URL	http://hdl.handle.net/10097/7716

氏	ほし はるたか	名	星 陽崇
授 与 学 位	博士(工学)		
学 位 授 与 年 月 日	平成 12 年 3 月 23 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)	量子エネルギー工学専攻	
学 位 論 文 題 目	液-液分配に基づくランタノイド(III)とアクチノイド(III)の分離		
指 導 教 官	東北大学教授 秋葉 健一		
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 秋葉 健一	東北大学教授 藤野 威男	
	東北大学教授 塩川 佳伸	東北大学講師 三村 均	

論文内容要旨

第1章 序 論

使用済み核燃料の再処理は通常ピュレックス法により行われており、ウラン及びプルトニウムをリン酸トリブチル(TBP)により抽出、回収する。再処理に伴って発生する高レベル廃液(HLLW)中には、核燃料中に生成した超プルトニウム元素、核分裂生成物のランタノイド、発熱の大部分を占める ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 、貴金属元素の Rh、Pd 等が含まれている。これら HLLW に含まれる元素をその放射能特性、利用目的に応じて分離する群分離が研究されている。希少資源を回収して有効に利用する一方、超プルトニウム元素については、高速中性子等により核変換させ、エネルギーとして利用しながら消滅できれば、合理的な核燃料サイクルになる。

超プルトニウム元素は α 線を放出し、長い半減期を持つため群分離の対象とする最重要元素となっている。3 価のアクチノイドはランタノイドと化学的特性が類似しているため、これらの元素の相互分離は困難である。ランタノイドでは原子番号の小さい元素が生成しやすく、また、一般に酸型の抽出剤を用いた場合はランタノイドの分配比は原子番号順に増加する傾向にある。従って、本研究では Eu と Am の分離をランタノイドとアクチノイドの分離の目安とした。

3 価のランタノイドとアクチノイドは一般に共に硬い酸に分類されるが、これらを比較した場合、アクチノイドの方が柔らかい酸であるとみなされている。ソフトなドナー配位子を含む抽出試薬はアクチノイドに対して選択性を示すことが期待され、Am の分配比が Eu よりも大きくなる抽出系を選定した。

本研究ではアクチノイドに親和性を持つ試薬を利用し、液-液分配に基づく分離法により Am と軽いランタノイドの分離について検討した。

第2章 液-液分配クロマトグラフィーによる分離

始めに種々の抽出試薬によるランタノイドとアクチノイドの抽出の挙動の違いを比較した。酸性有機リン化合物系の抽出剤は抽出力が高く、低 pH 領域でも高い分配比を示すが、Am の分配比が Eu の分配比よりも低い値となる。アクチノイドがランタノイドよりも分配比が高い系がアクチノイドの分離回収には望ましいため、このような抽出特性を示す LIX 63 (5,8-diethyl-7-hydroxydodecan-6-one oxime) を見い

だし、抽出挙動を詳細に調べた。LIX 63 による液-液抽出において、分配比(D)は $\text{Eu} < \text{Am}$ となり、分離係数(α)は 2.9 となった。ランタノイドの分配比は原子番号順に増大し、Yb の分配比は Am とほぼ等しくなる。放射性の Am を用いる実験には制約も多いため Yb を Am の代替元素として用い、基礎的な検討を行った。

液-液分配クロマトグラフィー(CPC)は遠心力をかけることで有機溶媒を固定相として利用できるクロマトグラフィーである。移動相として水溶液を送液することで多段の液-液分配に相当する分離ができる。LIX 63 のクロシン溶液を固定相とする CPC による分離において、温度を上げることで分離が向上することを確認し、Eu と Am の代替としての Yb との分離において良好な分離度(R_s)1.67 を得た。Eu と Yb に Nd を加えた 3 元素の分離において、Nd と Eu の分離は十分ではなかったが、Nd, Eu と Yb (Am) との分離は十分であることから、HLLW 中の原子番号が Eu 以下のランタノイドと Am 以上のアクチノイドとの分離に適用可能と考えられる。

第3章 向流クロマトグラフィーによる分離

向流クロマトグラフィー(CCC)はコイル状カラムに固定相として有機溶液を用いるクロマトグラフィーであり、CPC に勝る分離性能を有し、構造的に液漏れの心配がなく安全に実験を行うことができる。本研究で用いた CCC 装置はカラム容量が 10 cm^3 であり少量である。少ない移動相で分離が可能であり、使用する放射性物質の量を少量に押さえることができる。Am の代替元素の Yb を用いた実験では室温付近で分離できることが確認された。 ^{241}Am と ^{152}Eu を含む 10^{-5} M Nd, Eu 溶液の試料のクロマトグラフィー分離を行い、Eu のピークが溶出した時点で pH の低い移動相に切り替えた。Eu と Am はベースライン分離され、Nd は非放射性の実験の結果から Eu のピークに重なって溶出されている。2 つのピークのフラクションの γ 線スペクトルを測定し、 ^{152}Eu と ^{241}Am の混在がないことを確認した。これより、CCC により Am と軽いランタノイドの精密な分離が達成された。

第4章 ソフトドナーを担体とする選択的液体膜輸送

ソフトなドナー配位子である硫黄原子を含む抽出試薬 bis(2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid (Cyanex™ 301; CYTEC)を用いた。市販の Cyanex 301 は不純物を多く含むため NaOH 水溶液により洗浄したもの、あるいはアンモニウム塩として精製したものを希釈して利用した。市販の Cyanex 301 は Am よりも Eu の分配比が大きくなるが、不純物を除去することでこの関係は逆転し、NaOH 水溶液で洗浄した場合 α は 300 を越えた。アンモニウム塩として高純度に精製した場合は、Am に対して強い選択性を示し α は 5000 以上となった。

含浸型液体膜は供給相(Feed)と受容相(Product)をそれと混和しない液膜相によってしきり、目的物質を液膜相を透過させることによって選択的に輸送する方法である。Cyanex 301 を含浸型液体膜(SLM)の輸送担体として利用することで Am の選択的輸送について検討した。液体膜の実験装置は二重のポリエチレン製の円筒容器からなり、内部容器の下部に液体膜の支持体となる疎水性多孔質の PTFE 膜(膜厚 $80 \mu\text{m}$ 、平均孔径 $0.45 \mu\text{m}$ 、気孔率 74%)を装着した。これに Cyanex 301 のクロシン溶液を含浸させて液体膜を調製した。この内部容器に逆抽出用の水溶液(Product) 10 cm^3 を入れ、各トレーサーを含む溶液(Feed) 100 cm^3 の入った外部容器内に浮かべた。水平方向に 120 回/分で振とうし、一定時間毎にそれぞれの溶液を採取し、 γ 放射能を測定した。

Cyanex 301 のケロシン溶液を含浸させた液体膜による Am の 0.1 M H₂SO₄ への輸送を行った。Feed 溶液中の Am の減少と Product 溶液中の増加がほぼ対称となり、液体膜内への Am の滞留がないことが確認された。Feed 溶液と Product 溶液の体積比を大きく取ることにより、輸送と同時に濃縮が可能である。液体膜における見かけの輸送速度定数($k_{f,obs}$)は次のように表される。

$$\ln \frac{[M]_t}{[M]_0} = -k_{f,obs} \cdot t \quad (1)$$

ここで M は輸送される金属、下付の t 及び 0 は時間を表す。また、分離係数は速度定数の比として表される。SLM に 1-octanol を添加した場合の Feed 中の金属イオン濃度の変化を調べた。(1)式より見かけの輸送速度定数が得られ、1-octanol の添加量が増えると輸送速度が増すことがわかった。Feed 溶液の pH と輸送速度および分離係数との関係を調べた。Am、Eu 共に pH が高くなるに従い輸送速度が上がるが、Eu の方が増加量が大きく、そのため pH が高くなるにつれ、分離係数は小さくなった。SLM の輸送担体の濃度を変化させ、7 時間後の Am の回収率を調べた場合、輸送担体の濃度が増加するに従い Am の回収率は増加した。これらの基礎検討を基に液体膜による Am の選択的輸送を試みた。Am は 10 時間後に定量的に Product 溶液に輸送され、一方 Eu は 10%程度しか輸送されなかった。これより、液体膜を利用し、Eu から Am を濃縮分離できた。

第 5 章 アクチノイド(III)の分離回収

Cyanex 301 のヘキサン溶液を固定相として CCC による Am の分離回収を行った。Cyanex 301 は Am と Ln 間の分離係数が非常に大きく、Am とランタノイドを含む移動相を通液すれば Am のみがカラムに捕集され分離回収できると期待される。その際、ランタノイドはクロマトグラフィー展開されずにカラムを通過するので、溶出液が Feed 溶液より増えない利点がある。

0.1 M (Cyanex 301)₂ のヘキサン溶液を固定相とし、pH を調製した移動相を 0.3 cm³/min で送液した。トレーサーレベルの Am を 0.1 cm³ 注入し、移動相の pH を 3.91 とした場合、Am はカラムに保持され溶出されず、移動相の pH を低くすると Am がカラムから溶出できることが確認できた。放射性の ²⁴¹Am と ¹⁵²Eu および 10⁻⁵ M Nd と Eu を含む試料では、Eu は速やかに溶出され、一方、Am はカラムに保持されるが、途中で移動相の pH を低くすると Eu の後分離された。それぞれのピーク部のγ線スペクトルを測定し、Am と Eu が混在していないことが確認できた。

放射性の Am と Ln を含む Feed 溶液 100 cm³ を送液し Am の濃縮分離回収を試みた。放射性の ²⁴¹Am と ¹⁵²Eu を含む 10⁻⁵ M Nd、Eu 溶液を pH を 4.01 に調製し 100 cm³ 送液した。溶出液は回収しガンマ線スペクトルを測定した。その後 pH 4.01 の移動相を 20 cm³ 送液しカラム内に残る Eu を溶出した。最後に 0.1 M HNO₃ によりカラム内に保持された Am を溶出し、フラクションコレクターで分取した。溶出された Am のピークの体積は約 2 cm³ となり、ピークのフラクションにおける Am の回収率は 97%以上であった。また、ガンマ線スペクトルの測定で ¹⁵²Eu は検出されなかった。以上、Cyanex 301 を CCC の固定相として利用することで、希薄なランタノイドと Am の混合溶液から Am のみを濃縮・分離することができた。

第 6 章 総 括

本研究で得られた成果を総括した。本研究では Eu よりも Am の方が分配比が高い抽出系を見だし、

それらを CPC および CCC によるクロマトグラフィー分離、さらに液体膜による選択的輸送へ展開した。それぞれの分離手法において、ランタノイドとアクチノイドの相互分離の見通しが得られた。今後、化学的条件の改良、分離の改善、分離容量の増大、耐酸性・耐圧性を強化した装置の開発、さらにスケールアップに関する研究・開発により新しい分離法としてより大きな規模への発展が期待される。

審査結果の要旨

使用済み核燃料の再処理に伴って発生する高レベル廃液中には、核燃料中に生成した超プルトニウム元素が含まれており、これらは α 線を放出し、長い半減期を持つため群分離の対象となる最重要元素である。3 価のアクチノイドはランタノイドと化学的特性が類似しているため、これらの元素の相互分離が課題となっている。3 価のランタノイドに比べてアクチノイドの方が柔らかい酸であることから、著者はソフトなドナー配位子を含む抽出試薬に着目して、Am への親和性が Eu よりも大きな抽出系を選定した。また、これらの抽出系を液-液分配に基づくクロマトグラフィーや液体膜輸送に展開し、Am と軽いランタノイドの分離法を確立した。本論文は、これらの研究成果についてまとめたものであり、全編 6 章からなる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景および目的を述べている。

第 2 章では、種々の抽出試薬によるランタノイドとアクチノイドの抽出挙動の違いを比較し、オキシム系抽出試薬 LIX 63 を用いた場合に、Am の分配比が Eu の分配比よりも高くなることを見出している。また、LIX 63 を固定相とする液-液分配クロマトグラフィー(CPC)を利用し、Am の代替元素としての Yb を Eu から分離可能なことを示している。

第 3 章では、LIX 63 を固定相とする小型カラムを用いる向流クロマトグラフィー(CCC)により、放射性の Am と軽いランタノイドの分離を実証している。分離係数の小さな系にもかかわらず、十分な分離を達成しており、これは重要な成果である。

第 4 章では、ソフトドナーの硫黄原子を含む抽出試薬 Cyanex 301 を精製して利用し、Am に対して高い選択性を有することを見出している。また、含浸型液体膜(SLM)の輸送担体として用いて、Am の輸送を検討している。Am は選択的に液体膜を透過し、定量的に輸送され、Eu からの分離濃縮を達成している。

第 5 章では、Cyanex 301 を CCC の固定相として、ランタノイドを含む希薄な溶液から Am を選択的に固定相に捕集可能なことを実証している。大容量の試料溶液からのアクチノイドの分離回収への見通しを示している。

第 6 章は結論である。

以上要するに本論文は Am への選択性が高い抽出系を見出し、それらを CPC、CCC あるいは SLM の分離手法に展開し、ランタノイドとアクチノイドの相互分離を達成したものであり、核燃料分離工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。